PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

		y managaran ang kalangan ang kal
(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :	ļ	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/27892
A61K 6/00	A2	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Juni 1999 (10.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP  (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Dezember 1998 (		(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
(30) Prioritätsdaten: 197 53 461.9 2. Dezember 1997 (02.12.9)		Veröffentlicht  Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US DENTAL AG [DE/DE]; Espe Platz, D-82229 Seef		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKHARDT, [DE/DE]; Hurtenstrasse 8, D-82346 Friedir LECHNER, Günther [DE/DE]; Am Teilsrain 3, Wörthsee (DE). WANEK, Erich [DE/DE]; Esch 15, D-86916 Kaufering (DE). SOMNITZ, Ursula Eichtweide 22, D-82362 Weilheim (DE).	ng (D) D-822 nenstras	E).   37   sse
(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Postfach 86 01 09, München (DE).	D-816	28
(54) Title: STORAGE-STABLE CATIONICALLY POL TERISTICS	YMER	ISED PREPARATIONS WITH IMPROVED HARDENING CHARAC-
(54) Bezeichnung: LAGERSTABILE KATIONISCH HÄRTUNGSVERHALTEN	POL	YMERISIERENDE ZUBEREITUNGEN MIT VERBESSERTEM
(57) Abstract		
wt of soluble and/or finely divided, organic and/or inorgani	ic, alka	ing characteristics, characterised in that they contain from 0,0005 to 50 % line earth and/or alkali metals. These preparations can be used for gluing, one for dental surgeons and dental technicians, and for moulding objects,
(57) Zusammenfassung		
Gew% an löslichen und/oder feinteiligen organischen un Die erfindungsgernäßen Zubereitungen können zum Ver	nd/oder kleben,	rtungsverhalten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 0,0005 bis 50 anorganischen Erdalkali- und/oder Alkalimetallverbindungen enthalten. Abdichten, Vergießen und Beschichten von Substraten, weiterhin in Abformung von Gegenständen und insbesondere zur dentalen Abformung
·		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Pinnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Prankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
B3	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	<b>Island</b>	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	K2	Kasachstan	RO	Rumanien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	Li	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

# Lagerstabile kationisch polymerisierende Zubereitungen mit verbessertem Härtungsverhalten

Die Erfindung betrifft lagerstabile kationisch polymerisierende Zubereitungen, die ein verbessertes Härtungsverhalten besitzen. Die Zubereitungen basieren auf Verbindungen, die Epoxidgruppen und/oder N-Alkylaziridino-Gruppen und/oder Vinylether-Gruppen enthalten.

5

Es ist bekannt, daß die Polymerisation kationisch polymerisierbarer Verbindungen durch Substanzen mit sauren Eigenschaften ausgelöst werden kann (H.-G. Elias, "Makromoleküle", Hüthig u. Wepf Verlag, (1990)).

- Für die Anwendung von kationisch polymerisierenden Zubereitungen ist es wichtig, daß die Polymerisation zum gewünschten Zeitpunkt beginnt und mit einem von der jeweiligen Anwendung abhängigen Härtungsverlauf beendet wird.
- Für die Herstellung, Lagerung und die Anwendung kationisch polymerisierender

  Zubereitungen ist es notwendig, eine unerwünschte vorzeitige Polymerisation zu
  verhindern und den gewünschten Verlauf der Umsetzungsgrad- / Zeit-Kurve nach der
  Initiierung einzustellen.

5

10

15

20

25

30

Es ist bekannt, daß die kationische Polymerisation durch basische Substanzen verzögert oder verhindert wird. So ist es bekannt (DE-A-195 34 594), durch Zugabe von stickstoffhaltigen Verbindungen und insbesondere von Aminen, eine stabilisierende Wirkung zu erreichen. Die Amine besitzen meist eine ausreichende Löslichkeit in den zu stabilisierenden Zubereitungen und verzögern die Polymerisation. Die verzögernde Wirkung der Amine ist jedoch während der gesamten Aushärtungszeit vorhanden und führt meist zu einem verringertem Umsetzungsgrad der kationisch polymerisierbaren Gruppen, was in der Regel mit einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Massen verbunden ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, kationische polymerisierende Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die einerseits lagerstabil sind und bei denen andererseits die für die Lagerstabilität verantwortlichen Stabilisatoren die Polymerisation nicht in unerwünschter Weise behindern.

Die Aufgabe wird gelöst durch kationisch polymerisierende Zubereitungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 0,0005 bis 50 Gew.-% an löslichen und/oder feinteiligen organischen und/oder anorganischen Erdalkali- und/oder Alkalimetallverbindungen enthalten.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß sich die verzögernde Wirkung der löslichen und/oder feinteiligen organischen und/oder anorganischen Erdalkali- und/oder Alkalimetallverbindungen bei fortschreitender Polymerisation stark verringert. Diese verzögernde Wirkung zu Beginn der kationischen Polymerisation und deren Verringerung bei fortschreitender Polymerisation kann sowohl zur Verlängerung der Verarbeitungszeit nach erfolgter Initiierung als auch zur Erzeugung lagerstabiler kationisch polymerisierbarer Zubereitungen ohne den Nachteil eines verringerten Umsetzungsgrades genutzt werden. Die erfindungsgemäße Verwendung der erwähnten Erdalkali- und/oder Alkaliverbindungen gestattet die Herstellung von lagerstabilen kationisch polymerisierenden Zubereitungen und darüber hinaus die Einstellung des Härtungsverlaufs und insbesondere der Verarbeitungszeit der initiierten Zubereitung bei Raumtemperatur sowie der zur Erreichung der Weiterverarbeitbarkeit der aushärtenden Masse notwendigen Zeit.

20

Die erfindungsgemäßen, kationisch polymerisierenden Zubereitungen basieren vorzugsweise auf Monomeren, die Epoxidgruppen und/oder N-Alkylaziridinogruppen und/oder Vinylethergruppen enthalten.

- Als Epoxidgruppen-haltige Monomere kommen aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Epoxyverbindungen in Betracht. Typische Vertreter dieser Monomeren sind die Glycidylether von Bisphenolen oder Novolaken sowie von aliphatischen Alkanolen, Alkandiolen oder Polyetherdiolen.
- Die cycloaliphatische Epoxidgruppen enthaltenden Monomeren werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe (1) der Diepoxide cycloaliphatischer Ester der allgemeinen Struktur

wobei die Substituenten R<sub>1</sub> bis R<sub>18</sub> gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Aryl mit 6 bis 15 C-Atomen bedeuten,
 (2) der Produkte der Umsetzung von epoxidierten Cyclohexanderivaten des Alkohol- und Säuretyps mit aliphatischen Dicarbonsäuren oder Diolen sowie (3) der cycloaliphatisch substituierten Dioxyspiroalkane.

Besonders bevorzugt eingesetzte cycloaliphatische Diepoxidverbindungen sind 3,4-Epoxycyclohexylmethanol-3',4'-epoxycyclohexylcarboxylat und 3-(3',4'-Epoxycyclohexyl)-8,9-epoxy-2,4-dioxyspiro(5.5)-undecan.

Diese und andere erfindungsgemäß einsetzbare cycloaliphatische Diepoxide sind beispielsweise in der EP-B-0 119 425 beschrieben.

Die Herstellung und kationische Polymerisation von N-Alkylaziridinoverbindungen ist seit langem bekannt und wird von H. Bestian in "Methoden der Organischen Chemie"

4

(Houben Weyl) XII/ 1(1958) zusammenfassend beschrieben. Die DE-C-17 45 810 beschreibt die Synthese von Aziridinopolyethern und die Herstellung von Formkörpern auf der Basis der kationischen Polymerisation dieser Aziridinopolyether. Aziridinopolyether werden in dentalen Zubereitungen und insbesondere in Abformmaterialien eingesetzt.

Die kationische Polymerisierbarkeit von Vinylethern ist seit langer Zeit bekannt und wird heute zur Oberflächenveredelung, beispielsweise in Beschichtungsmassen mit sehr hoher Reaktivität, genutzt. Typische Vertreter von monomeren Vinylethern sind:

Monovinylether aliphatischer verzweigter und unverzweigter Alkohole, wie n-Butylvinylether, Octadecylvinylether, Cyclohexylvinylether, tert.-Amylvinylether,

Butandiolmonovinylether, Divinylether von Ethylenglykol und verschiedenen Oligoethylenglykolen, sowie Hexandiol und Trivinylether von Trimethylolpropan.

Die genannten Typen und Individuen der kationisch polymerisierbaren Monomeren sind sowohl allein als auch im Gemisch einsetzbar.

Allerdings sind bei der Auswahl sowohl die unterschiedliche Reaktivität als auch der Umstand zu beachten, daß die kationische Polymerisation an unterschiedlichen kationischen Zentren ablaufen kann.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten weiterhin die zur Polymerisationsauslösung geeigneten Verbindungen. Je nach der Anzahl der Komponenten, in die die
Zubereitungen zur Erzielung ausreichender Lagerfähigkeit aufgeteilt werden müssen und
in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Monomeren kommen unterschiedliche
Verbindungsklassen in Betracht.

So können unter erfindungsgemäßer Verwendung von löslichen und/oder feinteiligen organischen und/oder anorganischen Erdalkali- und/oder Alkaliverbindungen einkomponentige lagerstabile Zubereitungen hergestellt werden, die sowohl die beschriebenen einzelnen Monomeren oder Gemische einzelner Monomertypen und Individuen sowie Photoinitiatoren vom Typ der Oniumverbindungen und/oder der Metalloceniumverbindungen - jeweils mit einem komplexen Anion geringer Nucleophilie, enthalten.

5

10

20

25

30

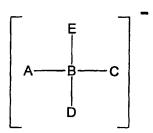
WO 99/27892

5

Typische Vertreter der Oniumverbindungen, die bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 280 bis 400 nm zerfallen, sind Bisaryliodonium-Verbindungen und Trisarylsulfonium-Verbindungen.

Das Metallocenium-Kation kann in sehr unterschiedlicher Weise aufgebaut sein, wie es beispielsweise in der EP-A-0 542 716 dargestellt ist. Für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Massen ist es zweckmäßig, solche Kationen auszuwählen, die bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 300 bis 550 nm unter Bildung von Lewis-Säuren oder Brönsted-Säuren zerfallen. Diese Bedingung kann durch Metallocenium-Verbindungen mit Eisen als Zentralatom in technisch nutzbarer Weise erfüllt werden.

Als Anionen können beispielsweise das Hexafluorophosphat- oder das Hexafluoroantimonat-Anion eingesetzt werden. Weiterhin kommen komplexe Borat-Anionen der allgemeinen Struktur



15

in Betracht, wobei die Substituenten A, E, C, D, gleich oder verschieden sein können und Aryl- oder Perfluoroaryl- bedeuten. Ein bevorzugt verwendetes Anion ist das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Die als Photoinitiatoren verwendeten Verbindungen werden vorzugsweise in Konzentrationen von 0,1 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 1,0 Gew.-%, der jeweiligen Zubereitungen eingesetzt.

Die erfindungsgemäß Erdalkali- und/oder Alkaliverbindungen enthaltenden
25 einkomponentigen Zubereitungen zeichnen sich durch eine gute Lagerbeständigkeit aus,
die durch Art und Konzentration der Erdalkali- und/oder Alkaliverbindungen auf Werte
zwischen 12 und 60 Monaten bei 23° C eingestellt werden kann.

6

Falls technologisch erforderlich, kann die Dauer der Verzögerungsperiode nach der Belichtung der Zubereitungen am Beginn der Polymerisation durch Art und Konzentration der Erdalkali- und/oder der Alkaliverbindungen auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Die erforderliche Aushärtungsgeschwindigkeit nach der Verzögerung ist durch eine ausreichende Photoinitiatorkonzentration und ggf. durch Anwendung mäßig erhöhter Temperaturen erreichbar. Somit lassen sich durch Zusatz der Erdalkali- und/oder Alkaliverbindungen einkomponentige, kationisch härtende Zubereitungen formulieren, die eine ausreichende Lagerstabilität besitzen und deren Härtungsverlauf auf die jeweilige Anwendung eingestellt werden kann.

10

15

20

35

5

Die kationisch polymerisierenden Zubereitungen können auch in zwei Teilzubereitungen aufgeteilt werden, wobei die sogenannte Katalysatorkomponente die polymerisationsauslösenden Spezies, ggf. in einem Verdünnungsmittel, und die sogenannte Basiskomponente die Monomeren enthält. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Erdalkali- und/oder Alkaliverbindungen können sowohl der Katalysatorkomponente als auch der Basiskomponente zugegeben werden. Die Zugabe zur Basiskomponente ist die bevorzugte Ausführungsform.

Prinzipiell können bei einer zweikomponentigen Ausführungsform in der Katalysatorkomponente Brönsted- und bzw. oder Lewis-Säuren eingesetzt werden. Geeignete Säuren sind beispielsweise Hexafluoroantimonsäure, Hexafluorophosphorsäure, Tetrafluoroborsäure, p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure und Alkansulfonsäuren.

Es können aber auch Systeme eingesetzt werden, deren Einzelkomponenten auf die
Teilzubereitungen aufgeteilt werden und die beim Vermischen der Teilzubereitungen die
eigentlichen polymerisationsauslösenden Spezies, wie beispielsweise die Säuren,
erzeugen. So können beispielsweise in der Katalysatorkomponente nichtphotosensitive
Sulfoniumverbindungen wie sie in DE-A-25 15 593 beschrieben sind, verwendet werden,
die nach Kontakt mit der Aziridinoverbindung der Basiskomponente eine polymerisationsauslösende Spezies vom Typ eines Aziridiniumsalzes bilden.

Weiterhin kann die Katalysatorkomponente Aziridiniumsalze enthalten, die zur Auslösung der kationischen Polymerisation der entsprechend ausgewählten Monomeren geeignet sind. Geeignete Aziridiniumsalze sind durch Umsetzung der Aziridinoverbindungen mit den vorgenannten Säuren zugänglich.

7

Die kationisch härtenden, einkomponentigen oder zweikomponentigen Zubereitungen enthalten erfindungsgemäß 0,0005 bis 50 Gew.-% an Erdalkali- und/oder Alkaliverbindungen.

5

10

15

Die Erdalkali- und Alkalimetallverbindungen können sowohl in gelöster als auch in feinteiliger, fester Form in die Zubereitungen eingebracht werden. Es ist auch möglich, mit Erdalkali- und/oder Alkalimetallverbindungen dotierte oder Erdalkali- und/oder Alkaliionen enthaltende anorganische Füllstoffe wie Silikate, Quarz, Diatomeenerde oder feinteilige organische Polymere, die Alkaliverbindungen in adsorbierter Form oder die Alkalimetallionen in gebundener Form enthalten, erfindungsgemäß zu verwenden.

Vorzugsweise werden lösliche organische und/oder anorganische Erdalkali- und/oder Alkalimetallverbindungen mit Molmassen unter 1000 g/Mol in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist weiterhin der Einsatz von hochpolymeren Verbindungen in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-% mit einem Erdalkali- und/oder Alkaligehalt von 0,01 bis 10 Gew.-%.

Der Einsatz von Alkalimetallalkylverbindungen wie beispielsweise Butyllithium ist möglich. 20 Bevorzugt werden jedoch Erdalkali- und/oder Alkalimetallalkoholate eingesetzt, wie sie durch Umsetzung ausgesuchter, bevorzugt primärer, ein- oder mehrwertiger Alkohole zu den entsprechenden Alkylaten zugänglich sind.

Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse sind: Lithium-2-ethylhexylalkoholat, 25 Lithiumlaurylalkoholat, Natriumalkoholat des Polytetrahydrofurandiols mit einer Molmasse von 350 g/Mol, Lithiumalkoholat eines Mischpolyetherglykols aus Tetrahydrofuran- und Ethylenoxid-Einheiten mit einer Molmasse von 3000 bis 8000 und vorzugsweise von 6000 g/Mol.

30 Eine besonders bevorzugte Verbindungsklasse der Erdalkali- und Alkaliverbindungen sind die Erdalkali- und/oder Alkalisalze von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren, wobei die Carbonsäuren ein- oder mehrwertig sowie aliphatisch. olefinisch oder aromatisch sein können. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse sind: Calciumstearat, Calciumoleat, Strontiumoleat, Lithium-2-ethylhexanolat, 35 Natriumpalmitat, Natriumstearat, Kaliumerucat, Natriumricinolat, Lithiumoleat,

8

Lithiumdodecylbenzoat. Dieser Verbindungsklasse gehören auch die Erdalkali- und/oder die Alkalimetallcarboxylate gesättigter oder ungesättigter Carbonsäuren an, die aus oligomeren ein- und bevorzugt mehrwertigen Säuren und den entsprechenden Hydroxiden, Alkylen oder Alkoxiden zugänglich sind. Alle diese Verbindungen werden in Mengen von vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

Solche oligomeren Säuren können beispielsweise carboxylfunktionalisierte Polyether, Polyester oder Acrylnitril-Butadien-Copolymerisate mit Molmassen von 500 bis 5000 g/Mol sein. Vorteilhaft einsetzbare, weil in der Basispaste gut lösliche Alkalicarboxylate sind aus Polyether- oder Polyesterpolyolen durch vollständige oder partielle Umsetzung der OH-Gruppen mit dem Anhydrid einer zweiwertigen Säure und anschließende Neutralisation mit Alkalihydroxiden, Alkalialkylen oder Alkalialkoxiden zugänglich.

Ein typischer Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Umsetzungsprodukt eines
Caprolactontriols mit der Molmasse 540 g/Mol mit Maleinsäureanhydrid im Verhältnis
OH-Gruppen: Anhydridgruppen von 1:0,4, das nachfolgend mit Lithiumhydroxid oder
Lithiumalkoxid in das Lithiumcarboxylat umgesetzt wird.

Bevorzugt werden weiterhin 0,01 bis 20 Gew.-% an Erdalkali- und/oder Erdalkalisalzen der Umsetzungsprodukte von cyclischen Anhydriden mit ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen eingesetzt, wobei Maleinsäureanhydrid als cyclisches Anhydrid und als mehrwertige Alkohole Triole mit Molmassen über 500 g/Mol für die Umsetzung bevorzugt werden. Vorzugsweise erfolgt dabei die Umsetzung der OH-Gruppen der Triole mit dem Maleinsäureanhydrid nur partiell.

25

20

5

10

Als Alkalimetallverbindungen werden diejenigen des Kaliums, Natriums und/oder Lithiums, insbesondere des Lithiums bevorzugt. Als Erdalkalimetallverbindungen werden diejenigen des Calciums und Strontiums bevorzugt.

Die an einen Feststoff adsorbierten Erdalkali- und bzw. oder Alkaliverbindungen bzw. die Füllstoffe, die Erdalkali- und bzw. oder Alkaliionen enthalten, werden bevorzugt gegen Ende des Mischvorgangs portionsweise in die Basiskomponente eingebracht. Die Zugabe mancher Alkoholate oder Carboxylate erfolgt zweckmäßigerweise als vorgefertigte Paste.

Die kationisch härtenden, einkomponentigen oder zweikomponentigen Zubereitungen enthalten erfindungsgemäß 0,0005 bis 50 Gew.-% an Erdalkali- und/oder Alkaliverbindungen.

5

10

15

Die Erdalkali- und Alkalimetallverbindungen können sowohl in gelöster als auch in feinteiliger, fester Form in die Zubereitungen eingebracht werden. Es ist auch möglich, mit Erdalkali- und/oder Alkalimetallverbindungen dotierte oder Erdalkali- und/oder Alkaliionen enthaltende anorganische Füllstoffe wie Silikate, Quarz, Diatomeenerde oder feinteilige organische Polymere, die Alkaliverbindungen in adsorbierter Form oder die Alkalimetallionen in gebundener Form enthalten, erfindungsgemäß zu verwenden.

Vorzugsweise werden lösliche organische und/oder anorganische Erdalkali- und/oder Alkalimetallverbindungen mit Molmassen unter 1000 g/Mol in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist weiterhin der Einsatz von hochpolymeren Verbindungen in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-% mit einem Erdalkali- und/oder Alkaligehalt von 0,01 bis 10 Gew.-%.

Der Einsatz von Alkalimetallalkylverbindungen wie beispielsweise Butyllithium ist möglich.

20 Bevorzugt werden jedoch Erdalkali- und/oder Alkalimetallalkoholate eingesetzt, wie sie durch Umsetzung ausgesuchter, bevorzugt primärer, ein- oder mehrwertiger Alkohole zu den entsprechenden Alkylaten zugänglich sind.

Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse sind: Lithium-2-ethylhexylalkoholat,

Lithiumlaurylalkoholat, Natriumalkoholat des Polytetrahydrofurandiols mit einer Molmasse von 350 g/Mol, Lithiumalkoholat eines Mischpolyetherglykols aus Tetrahydrofuran- und Ethylenoxid-Einheiten mit einer Molmasse von 3000 bis 8000 und vorzugsweise von 6000 g/Mol.

30 Eine besonders bevorzugte Verbindungsklasse der Erdalkali- und Alkaliverbindungen sind die Erdalkali- und/oder Alkalisalze von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren, wobei die Carbonsäuren ein- oder mehrwertig sowie aliphatisch, olefinisch oder aromatisch sein können. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse sind: Calciumstearat, Calciumoleat, Strontiumoleat, Lithium-2-ethylhexanolat,

35 Natriumpalmitat, Natriumstearat, Kaliumerucat, Natriumricinolat, Lithiumoleat,

8

Lithiumdodecylbenzoat. Dieser Verbindungsklasse gehören auch die Erdalkali- und/oder die Alkalimetallcarboxylate gesättigter oder ungesättigter Carbonsäuren an, die aus oligomeren ein- und bevorzugt mehrwertigen Säuren und den entsprechenden Hydroxiden, Alkylen oder Alkoxiden zugänglich sind. Alle diese Verbindungen werden in Mengen von vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

Solche oligomeren Säuren können beispielsweise carboxylfunktionalisierte Polyether, Polyester oder Acrylnitril-Butadien-Copolymerisate mit Molmassen von 500 bis 5000 g/Mol sein. Vorteilhaft einsetzbare, weil in der Basispaste gut lösliche Alkalicarboxylate sind aus Polyether- oder Polyesterpolyolen durch vollständige oder partielle Umsetzung der OH-Gruppen mit dem Anhydrid einer zweiwertigen Säure und anschließende Neutralisation mit Alkalihydroxiden, Alkalialkylen oder Alkalialkoxiden zugänglich.

Ein typischer Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Umsetzungsprodukt eines
Caprolactontriols mit der Molmasse 540 g/Mol mit Maleinsäureanhydrid im Verhältnis
OH-Gruppen: Anhydridgruppen von 1:0,4, das nachfolgend mit Lithiumhydroxid oder
Lithiumalkoxid in das Lithiumcarboxylat umgesetzt wird.

Bevorzugt werden weiterhin 0,01 bis 20 Gew.-% an Erdalkali- und/oder Erdalkalisalzen der Umsetzungsprodukte von cyclischen Anhydriden mit ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen eingesetzt, wobei Maleinsäureanhydrid als cyclisches Anhydrid und als mehrwertige Alkohole Triole mit Molmassen über 500 g/Mol für die Umsetzung bevorzugt werden. Vorzugsweise erfolgt dabei die Umsetzung der OH-Gruppen der Triole mit dem Maleinsäureanhydrid nur partiell.

25

20

5

10

Als Alkalimetallverbindungen werden diejenigen des Kaliums, Natriums und/oder Lithiums, insbesondere des Lithiums bevorzugt. Als Erdalkalimetallverbindungen werden diejenigen des Calciums und Strontiums bevorzugt.

Die an einen Feststoff adsorbierten Erdalkali- und bzw. oder Alkaliverbindungen bzw. die Füllstoffe, die Erdalkali- und bzw. oder Alkaliionen enthalten, werden bevorzugt gegen Ende des Mischvorgangs portionsweise in die Basiskomponente eingebracht. Die Zugabe mancher Alkoholate oder Carboxylate erfolgt zweckmäßigerweise als vorgefertigte Paste.

9

Beispielsweise können Calciumstearat, Calciumoleat, Natriumpalmitat, Lithiumricinolat, Lithiumerucat oder Lithiumoleat in Polyetherglykolen ggf. unter Zusatz von Wasser angeknetet und durch Dissolver oder auf dem Walzenstuhl in eine pastenförmige Konsistenz gebracht werden.

5

Die Zugabe dieser Verzögererpasten kann zu jedem Zeitpunkt der Basiskomponenten-Herstellung erfolgen, wird aber vorteilhafterweise gegen Ende der Knetung realisiert.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

10

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können zum Verkleben, Abdichten, Vergießen und Beschichten von Substraten, weiterhin in dentalmedizinischen und dentaltechnischen Präparaten, sowie zur Abformung von Gegenständen und insbesondere zur dentalen Abformung verwendet werden.

15

## **Beispiele**

#### Beispiele 1 bis 4

20

25

Die Beispiele 1 bis 4 betreffen einkomponentige Zubereitungen, während zweikomponentige Zubereitungen in den Beispielen 5 bis 15 beschrieben sind.

Die Beurteilung der Lagerfähigkeit der monomerhaltigen Zubereitungen erfolgte durch Viskositätsmessungen und Kontrolle der Aushärtung. Es wurde die Lagerfähigkeit bei 23°C bestimmt und in Monaten angegeben. Innerhalb der angegeben Zeit stieg die Viskosität der monomerhaltigen Zubereitung, verglichen mit dem Ausgangswert, um weniger als 15 % an, und die Aushärtungsgeschwindigkeit sowie die Eigenschaften des ausgehärteten Materials änderten sich nicht.

30

35

Der "Polymerisationsbeginn" wurde als der Zeitpunkt bestimmt, bei dem eine belichtete einkomponentige Zubereitung oder eine gemischte zweikomponentige Zubereitung deutliche Veränderungen, wie Hautbildung, Fädenziehen und stark verringerte Fließfähigkeit, zeigt. Die Zeit bis zum "Polymerisationsbeginn" wird als "Verarbeitungszeit" angesehen.

Als "Polymerisationsende" wird der Zeitpunkt definiert, bei der nach Belichtungsbeginn die belichtete einkomponentige Zubereitung bzw. nach Mischbeginn die gemischte zweikomponentige Zubereitung sich soweit verfestigt hat, daß der entstandene Festkörper die fertigungstechnisch üblichen mechanischen Beanspruchungen übersteht und die "Weiterverarbeitbarkeit" gegeben ist. Üblicherweise ist die innere Festigkeit des Festkörpers zu diesem Zeitpunkt auf etwa 50 bis 80 % des Endwertes angestiegen. Die Endwerte der mechanischen Eigenschaften werden meist erst nach mehreren Stunden erreicht.

10

15

20

5

Zur Aushärtung der einkomponentigen Zubereitungen wurden diese in einer kreisförmigen Form aus Teflon mit 2 mm Prüfkörperhöhe und einem Durchmesser von 20 mm mit einer Lampe, die Licht im Wellenlängenbereich von 280 bis 550 mm emittiert, wobei die Strahlungsintensität auf der Ebene der Prüfkörperoberfläche einen Wert von 45 mW/cm² besitzt, belichtet.

Mit einem Spatel wurde durch wiederholtes Eintauchen in die belichtete Zubereitung der Belichtungs-Zeitpunkt bestimmt, bei dem die beschriebenen Anzeichen des "Polymerisationsbeginns" auftraten. Zur Ermittlung des "Polymerisationsendes" wurde die Belichtung noch weitere 30 Sekunden über den "Polymerisationsbeginn" hinaus fortgesetzt.

Fünf Minuten nach Belichtungsbeginn wurde der Prüfkörper entformt und seine Festigkeit beurteilt.

25

Für genauere Messungen wurden anhand des beschriebenen Belichtungsmodus Prüfkleinstäbe mit den Abmessungen der Prüfstrecke 10 x 2 x 2 mm hergestellt. Die notwendige Mindestfestigkeit ist stark abhängig vom jeweiligen Anwendungsfall.

Die Untersuchung der Prüfkörper gemäß den Beispielen 1 bis 4 ergab am "Polymerisationsende" Zugfestigkeitswerte, die größer als 2 N/mm² waren.

Tabelle 1: Zusammensetzung der erfindungsgemäßen einkomponentigen Zubereitungen

Beispiel	Beispiel   Monomere	Gew	Gew Erfindungsgemäße	Gew	Gew  Sonstige Bestandteile	Gew.
		%	Stabilisatoren/	%		%
			Verzögerer			
4	* 3,4-Epoxycyclohexyl-	57,43	t von	0,11	* Polycaprolactontriol (M = 540 g/mol)	38,9
	methyl-3',4'-epoxyhexyl-		Polycaprolactontriol		* 8-Hydroxychinolin	0,01
	carboxylat		(Molmasse 540 g / mol) mit		* Ferroceniumhexafluoroantimonat	0,70
			Maleinsäureanhydrid im		<ul><li>Cumolhydroperoxid (80%-ig)</li></ul>	2,85
			Molverhältnis 1:0,4 und			
			nachfolgende Neutralisation			
2	<ul> <li>Trisaziridino-Polyether mit</li> </ul>	60,15	<ul> <li>Umsetzungsprodukt eines</li> </ul>	5,7	* Dibenzyltoluol	11,70
	einer iminoäquivalent-		Mischpolyetherdiols mit der		* Ferrocentumtosylat	1,45
	masse von 2050,		Molmasse 5900 g/mol,		* Cumolhydroperoxid	0,50
	enthaltend Ethylenoxid-		enthaltend Ethylenoxid- und		* Quarzgutmehl, silanisiert	20,50
	und Tetrahydrofuran-		Tetrahydrofuran -Einheiten im			
	Einheiten im Verhältnis		Verhältnis 1:3,4 mit			
	1:3,4		Butyllithium			
က	* 3,4-Epoxycyclohexyl-	4,7	<ul> <li>Umsetzungsprodukt wie bei</li> </ul>	70,0	* Mischpolyetherdiol mit einer Molmasse von	10,1
	methyl-3',4'-epoxyhexyl-		Beispiel 1, jedoch neutralisiert		5900 g/mol, enthaltend Ethylenoxid- und	
	carboxylat		mit Natriummethylat		Tetrahydrofuran-Einheiten	
	* Divinylether des 1,4-	84,33			im Verhältnis 1:3,4	
	Cyclohexandimethanols				* Trisarylsulfoniumhexafluoroantimonat	8,0
4	* 3,4-Epoxycyclohexyl-	31,7	* Umsetzungsprodukt von	60'0	* Polycarbonatdiol mit einer Molmasse von	5,86
	methyl-3',4'-epoxyhexyl-		Polyethylenglykoldicarbon-		550 g/mol	
	carboxylat		säure mit einer Molmasse von		<ul> <li>Trisarylsulfoniumhexafluoroantimonat</li> </ul>	1,25
	_	20,1	600 mit Lithium-hydroxid		* Quarzgutmehl, silanisiert	41,0
	mit einer					
	Epoxyaquivalentmasse von					
	450 g / moi					

12

# Tabelle 2 Prüfergebnisse der Zubereitungen gemäß den Beispielen 1 bis 4 (siehe Tabelle 1)

5

Zubereitung gemäß Beispiel		"Polymerisationsbeginn" Sekunden	"Polymerisationsende" Sekunden
1	größer 24	18	20
2	größer 24	40	80
3	18	13	16
4	18	11	13

# 10 Vergleichsbeispiele 1 bis 4

Die Herstellung der Zubereitungen gemäß den Beispielen 1 bis 4 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß jeweils die erfindungsgemäßen Stabilisatoren / Verzögerer weggelassen wurden.

15

# Vergleichsbeispiel 5

Zur Herstellung der Zubereitung gemäß Vergleichsbeispiel 5 wurde in der Rezeptur des Beispieles 1 der erfindungsgemäße Stabilisator / Verzögerer ersetzt durch Butoxyethyl-4-dimethyl-amino-benzoat in gleicher Konzentration.

Die so erzeugten Zubereitungen gemäß den Vergleichsbeispielen 1 bis 5 wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei den Beispielen 1 bis 4 ausgehärtet.

25

Die Prüfergebnisse der Vergleichsbeispiele 1 bis 5 sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3
Prüfergebnisse der Zubereitungen gemäß den Vergleichsbeispielen 1 bis 5

Zubereitung gemäß Vergleichs- beispiel	Lagerbeständig- keit bel 23° C / Monate	"Polymerisationsbeginn" Sekunden	"Polymerisationsende" Sekunden
1	8	12	15
2	12	10	60
3	6	10	12
4	3	8	12
5	. 16	16	36

5

10

Der Vergleich der Ergebnisse der Beispiele 1 bis 4 mit denen der Vergleichsbeispiele 1 bis 5 zeigt, daß sowohl mit den erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen als auch mit einem Amin (Vergleichsbeispiel 5) eine Verbesserung der Lagerbeständigkeit erreichbar ist. Die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen bewirken eine verarbeitungstechnisch relevante Verlängerung der Verarbeitungszeit bei nur geringfügig verlängertem "Polymerisationsende", während durch den Einsatz des Amins das "Polymerisationsende" stark verzögert wird.

15

Tabelle 4 Zusammensetzung der erfindungsgemäßen zweikomponentigen Zubereitungen, Teil : Katalysatorkomponenten (Gew.-%)

Katalysator- komponente	Polymerisationsauslösende Spezies oder Teil des 2K-Initiierungssystems	Gew%	Gew%   Sonstige Bestandteile	Gew%
K1	* Hexafluoroantimonsäure	0,3	* Polycaprolactontriol mit einer Molmasse von 540 g/mol	8'86
			* Farbpaste, rot	0,2
			<ul> <li>Hydrophile, pyrogene Kleselsäure</li> </ul>	0,7
K2	* Bis-aziridiniumhexafluoroantimonat eines Mischpolyetherdiols mit 64,0 einer Molmasse von 5900 g / mol, enthaltend Ethylenoxid- und	64,0	* Polypropylenglykol mit einer Molmasse von 3000	35,7
	Tetrahydrofuraneinheiten im Verhältnis 1:3,4		* Farbpaste, rot	0,3
<b>Ж</b>	* Hexafluoroantimonsäure	0,5	* Mischpolyetherdiol mit einer Molmasse von 5900 g/mol, enthaltend Ethylenoxid- und Tetrahydrofuran-Einheiten im Verhältnis 1:	99,2
			3,4 * Farbpaste, rot	0,3
K4	* Toluolsulfonsäure-Monohydrat	10,0	* Polypropylenglykol mit einer Molmasse von 8000 g/mol	20,0
			<ul> <li>Poly(ethylen, propylen-)glykol mit einer Molmasse von 3000 g/mol</li> </ul>	62,5
			* Hydrophile, pyrogene Kleselsäure * Farbpaste, rot	7,0 0,5
K5	* p-Toluoisulfonsäure-Monohydrat	0'6	<ul> <li>Poly(ethylen, propylen-)glykol mit einer Molmasse von 3000 g / mol</li> </ul>	82,5
			* Hydrophile, pyrogene Kleselsäure * Farbpaste, rot	8,0 0,5

Tabelle 5 Zusammensetzung der erfindungsgemäßen, zwelkomponentigen Zubereitungen; Teil: Basiskomponenten und ihre Lagerbeständigkeit (Gew.-%)

			Layer Destailuigheit (Gew /0)				
Basis-	Monomere	Gew	Gew Erfindungsgemäße Stabilisatoren/	Gew	Sonstige	g	Lagerbestän-
kompo-		%	Verzögerer	%		W	digkeit bei
nent						%	23°C/Monate
B 1	* 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-	93,38	* Umsetzungsprodukt eines	0,12	* feindisperse Kiesel-	2,1	> 18
	3',4'.epoxycyclohexylcarboxylat		Polycaprolactontriols mit einer Mofmasse von		säure, silanisiert		
	<ul> <li>Hydroxybutylvinylether</li> </ul>	3,7	540 g/moi mit Maleinsäureanhydrid im		* Farbpaste, blau	2'0	
			Molverhältnis 1 : 0,35 und anschließende				
B2	* 3.4-Epoxycyclohexylmethyl-	75.55	* Umsetzungsprodukt eines	0.05	* feindisperse Kiesel-	17	> 18
	3',4'.epoxycyclohexylcarboxylat		Polycaprolactontriols mit einer Molmasse von	3	säure, silanisiert	:	2
	* Glycldyloxypropyltrimethoxy-	1,0	540 g/mol mit Maleinsäure-anhydrid im		* Quarzgutmehl,	21,0	
	silan		Molverhältnis 1:0,35 und anschließende		silanisiert		
			Neutralisation mit Lithfummethylat		* Farbpaste, blau	9'0	
			* Calciumstearat	0,10			
83	eines	9'89	* Lithiumoleat	2,0	* Mischpolyetherglykol	3,5	>24
	Mischpolyethers mit einer				mit einer Molmasse		•
	Molmasse von 6100, enthaltend				von 5900		
	Ethylenoxid- und				* hydrierter Rindertalg	11,2	
	Tetrahydrofuran-Einheiten im				* Kieselgur	14,3	
	Verhältnis 1:3,6				<ul> <li>Dibenzyltoluoi</li> </ul>	10,4	
·					* Fartpaste, blau	0,7	
84	t eines	57,3	* Calciumstearat	1,5	* Poly(ethylen,	8,3	> 24
	Mischpolyethers mit einer		* Umsetzungsprodukt eines	5,0	propylen-)glykol		
	Molmasse von 6100, enthaltend		Mischpolyetherpolyols mit Butyllithlum;		* hydrierter Rindertalg	11,7	
	Ethylenoxid- und		Lithiumäquivalent-masse: 2100 g/mol			14,3	
	Tetrahydrofuran-Einheiten im					1,2	
	1				٦	2'0	
85		68,7	delt, mit	22,1	-las	3,2	>12
	3',4'.epoxycyclohexylcarboxylat		Wasser gewaschen, in 0,5%-iger			!	
	ofnee Mischaelvothers mit einer		Shinden selected retrocked		rainpasie, piau	3	
	Molmasse von 6100 enthaltend		Oraliacii galagait, ganooniat				
	Ethylenoxid- und						
٠	Einheiten	23					
	•	2	1				

Zusammensetzung der erfindungsgemäßen zweikomponentigen Zubereitungen und Prüfergebnisse Tabelle 6

Beispiel	Beispiel Katalysator-	Basis-	Mischungsverhältnis	Mischungsverhältnis "Polymerisationsbeginn"	"Polymerisationsende"
	komponente	komponente	(nach Gewicht)	Sekunden	Sekunden
	(s. Tabelle 4)	(s. Tabelle 5)			
2	ξ.	B1	1:1,2	20	009
9	K1	B2	1:1,2	15	550
7	Z	B3	1.5	45	180
8	হ	B4	1:5	09	210
<b>o</b>	<b>K3</b>	B5	1:2	125	430
10	<b>K</b> 4	B3	1:4,5	140	350
11	<b>X</b> 4	B4	1:5	150	390
12	K4	B4	1:4	120	360
13	KS	B3	1:4	110	350
14	KS	B3	1:5	130	370
15	K5	B4	1:4,5	125	340

17

# Beispiele 5 bis 15

Die zweikomponentigen Zubereitungen gemäß den Beispielen 5 bis 15 wurden durch Mischen der Katalysatorkomponenten (Tabelle 4) und der Basiskomponenten (Tabelle 5) entsprechend dem in Tabelle 6 genannten Mischungsverhältnis hergestellt und die Zeit bis zum "Polymerisationsbeginn" und bis zum "Polymerisationsende" in der beschriebenen Weise ermittelt, wobei die Mischzeit bei den Beispielen 5 und 6 10 Sekunden und bei den Beispielen 7 bis 15 30 Sekunden betrug. Die Ergebnisse der Bestimmung der Kennzahlen des Aushärteverlaufs sind in Tabelle 6 dargestellt. Die Lagerbeständigkeit der Basiskomponenten zur Erzeugung der zweikomponentigen Zubereitungen gemäß den Beispielen 5 bis 15 ist in Tabelle 5 enthalten.

## Vergleichsbelspiele 6 bis 16

15

20

10

Zur Herstellung der zweikomponentigen Zubereitungen gemäß den Vergleichsbeispielen 6 bis 16 wurden die Katalysatorkomponenten entsprechend Tabelle 4 in den in Tabelle 6 angegebenen Mischungsverhältnisse mit den Basiskomponenten gemäß Tabelle 5 mit dem Unterschied gemischt, daß für die Zubereitungen der Vergleichsbeispiele die erfindungsgemäßen Stabilisatoren in den Basispasten weggelassen wurden. Die Lagerbeständigkeit der Basiskomponenten ohne die erfindungsgemäßen Stabilisatoren betrug bei 23° C 4 bis 10 Monate.

Eine Zusammenstellung der Kennzahlen für den Aushärteverlauf der Zubereitungen gemäß den Vergleichsbeispielen 6 bis 16 enthält Tabelle 7.

Tabelle 7 Vergleichsbeispiele 6 bis 16

Zusammensetzung der zweikomponentigen Zubereitungen und Zusammenstellung der Prüfergebnisse

	"Polymerisationsende" Sekunden	400	300	150	170	125	245	255	240	205	220	260
i	Mischungsverhältnis "Polymerisationsbeginn" "Polymerisationsende" (nach Gewicht) Sekunden	< 10 (bereits während des Anmischens)	< 10 (bereits während des Anmischens)	25	40	30	48	53	45	42	48	52
	Mischungsverhältnis (nach Gewicht)	1:1,2	1:1,2	1:5	1:5	1:2	1:4,5	1:5	1:4	1:4	1:5	1:4,5
	Basiskomponente a) (s. Tabelle 5)	B1	B2	B3	B4	B5	B3	B4	B4	B3	B3	84
	Katalysatorkomponente	K1	ž	K2	K2	КЗ	K4	K4	K4	K5	K5	K5
	Vergleichsbeispiel	9	7	æ	6	10	11	12	13	14	15	16

a) jeweils ohne den erfindungsgemäßen Stabilisator (Verzögerer)

19

# Vergleichsbeispiel 17

Die Katalysatorkomponente K5 (s. Tabelle 4) wurde im Gewichtsverhältnis 1 : 5 mit einer Basiskomponente, enthaltend:

5

57,4 Gew.-% Bis-N-alkylaziridinopolyether gemäß B4

0.5 Gew.-% 1-Laurylimidazol

42,1 Gew.-% Sonstige Bestandteile in dem Verhältnis, wie bei der Basiskomponente B4 angegeben,

10

gemischt.

Es wurde ein "Polymerisationsbeginn" von 140 Sekunden und ein "Polymerisationsende" von 450 Sekunden ermittelt.

15

20

25

Die Lagerbeständigkeit der Basiskomponente betrug 24 Monate.

Der Vergleich der Ergebnisse der für die Beispiele 5 bis 15 eingesetzten

Basiskomponenten (Tabelle 5), mit denen der Vergleichsbeispiele 6 bis 16 zeigt, daß sowohl mit den erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen als auch mit einem Amin (s. Vergleichsbeispiel 17) die Lagerbeständigkeit der Basiskomponenten verbessert wird.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen bewirken eine für die Verarbeitung sehr wichtige Verlängerung der Zeit bis zum "Polymerisationsbeginn" bei einem tolerierbaren, verlängertem "Polymerisationsende", während durch den Einsatz des Amins (Vergleichsbeispiel 17) das "Polymerisationsende" wesentlich stärker verzögert wird.

PCT/EP98/07830

25

## <u>Patentansprüche</u>

- Lagerstabile kationisch polymerisierende Zubereitung mit verbessertem
   Härtungsverhalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,0005 bis 50 Gew.-% an löslichen und/oder feinteiligen organischen und/oder anorganischen Erdalkaliund/oder Alkalimetallverbindungen enthält.
- Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Monomeren
   basieren, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus N-Alkylaziridingruppenhaltigen Monomeren, epoxidgruppenhaltigen Monomeren und/oder vinyletherhaltigen Monomeren.
- Zubereitung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie
   lösliche organische und/oder anorganische Erdalkali- und/oder Alkalimetallverbindungen mit Molmassen unter 10000 g/Mol in einer Menge von 0,01 bis 20.
   Gew.-% enthält.
- Zubereitung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie
   lösliche hochpolymere Verbindungen in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-% enthält,
   die einen Erdalkali- und/oder Alkaligehalt von 0,01 bis 10 Gew.-% besitzen.
  - Zubereitung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie
     0,01 bis 20 Gew.-% an Erdalkali- und/oder Alkalimetallcarboxylaten enthält.
  - Zubereitung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 20 Gew.-% an Erdalkali- und/oder Alkalisalzen gesättigter oder ungesättigter Carbonsäuren enthält.
- Zubereitung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie
   0,01 bis 20 Gew.-% an Erdalkali- und/oder Alkalisalzen der Umsetzungsprodukte von cyclischen Anhydriden mit ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen enthält.
- 8. Zubereitung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Maleinsäureanhydrid als cyclisches Anhydrid für die Umsetzung verwendet wird.

21

- Zubereitung nach den Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrwertige Alkohole Triole mit Molmassen über 500 g/Mol für die Umsetzung verwendet werden.
- Zubereitung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der OH-Gruppen der Triole mit Maleinsäureanhydrid nur partiell erfolgt.
- 10 11. Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Alkalimetallverbindungen solche des Kaliums, Natriums und/oder des Lithiums, vorzugsweise des Lithiums, und/oder als Erdalkaliverbindungen solche des Calciums und/oder des Strontiums enthalten.
- Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine wirksame Menge eines oder mehrerer Photoinitiatoren enthält.
- Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Basiskomponente und getrennt hiervon aus einer Katalysatorkomponente
   besteht, wobei die Basiskomponente das oder die Monomeren und die Katalysatorkomponente die die Polymerisation auslösenden Species, ggfs. in einem Verdünnungsmittel, enthalten, und wobei die Erdalkali- und/oder Alkaliverbindungen in der Basis- und/oder Katalysatorkomponente, vorzugsweise in der Basiskomponente vorliegen.

25

5

- Verwendung der Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 13 für das Verkleben,
   Abdichten, Vergießen und Beschichten von Substraten.
- 15. Verwendung der Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 13 in
   30 dentalmedizinischen und dentaltechnischen Präparaten.
  - Verwendung der Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 13 zur Abformung von Gegenständen und insbesondere zur dentalen Abformung.

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08G 73/02, 59/18, C08F 2/40, A61K 6/087, C08F 16/12

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/27892

A3 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

10. Juni 1999 (10.06.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/07830

(22) Internationales Anmeldedatum; 2. Dezember 1998 (02.12.98)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

197 53 461.9

2. Dezember 1997 (02.12.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; Espe Platz, D-82229 Seefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKHARDT, Gunther [DE/DE]; Hurtenstrasse 8, D-82346 Frieding (DE). LECHNER, Günther [DE/DE]; Am Teilsrain 3, D-82237 Worthsee (DE). WANEK, Erich [DE/DE]; Eschenstrasse 15, D-86916 Kaufering (DE). SOMNITZ, Ursula [DE/DE]; Eichtweide 22, D-82362 Weilheim (DE).

(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Postfach 86 01 09, D-81628 München (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenbe-4. November 1999 (04.11.99)

(54) Title: STORAGE-STABLE CATIONICALLY POLYMERISED PREPARATIONS WITH IMPROVED HARDENING CHARAC-TERISTICS

(54) Bezeichnung: LAGERSTABILE KATIONISCH POLYMERISIERENDE ZUBEREITUNGEN VERBESSERTEM HÄRTUNGSVERHALTEN

(57) Abstract

The invention relates to preparations with improved hardening characteristics, characterised in that they contain from 0.0005 to 50 % wt of soluble and/or finely divided, organic and/or inorganic, alkaline earth and/or alkali metals. These preparations can be used for gluing, sealing, casting and coating of substrates, as well as in preparations for dental surgeons and dental technicians, and for moulding objects, especially dental objects.

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Zubereitungen mit verbessertem Härtungsverhalten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 0,0005 bis 50 Gew.-% an löslichen und/oder feinteiligen organischen und/oder anorganischen Erdalkali- und/oder Alkalimetallverbindungen enthalten. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können zum Verkleben, Abdichten, Vergießen und Beschichten von Substraten, weiterhin in dentalmedizinischen und dentaltechnischen Präparaten, sowie zur Abformung von Gegenständen und insbesondere zur dentalen Abformung verwendet werden.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Annenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑÜ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Моласо	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	Œ	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten vo
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ.	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
Cl	Côte d'Ivoire	KР	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumanien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	u	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Inten Inal Application No PCT/EP 98/07830

A. CLASS IPC 6	ification of subject matter C08G73/02 C08G59/18 C08F2/4	40 A61K6/087	C08F16/12
According	to international Patent Classification (IPC) or to both national classifi	pation and IPC	
	S SE ARCHED		
Minimum d IPC 6	commentation searched (classification system followed by classificat COSG COSF A61K	tion symbols)	
Dooumente	ation searched other than minimum documentation to the extent that	auch documents are included in th	ne fiekts searched
Electronic o	data base consulted during the international search (name of data b	ase and, where practical, search to	erms used)
C. DOCUM	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 070 354 A (DICK CLARENCE R 24 January 1978 (1978-01-24) column 2, line 28 - line 42; cl examples	·	1-6, 11-14
X	CH 382 918 A (ESPE FABRIK) 15 December 1964 (1964-12-15) claims; example 8		1-4, 11-16
X	US 3 842 019 A (KROPP J) 15 October 1974 (1974-10-15) claims		1-6, 11-14
Α	EP 0 279 238 A (ESPE STIFTUNG) 24 August 1988 (1988-08-24) claims	•	1,2,15, 16
		-/	
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members	are listed in annex.
° Special o	stegories of cited documents :	"T" later document published after	er the international filing date
	ent defining the general state of the art which is not	or priority date and not in or cited to understand the prin	onflict with the application but ciple or theory underlying the
	cered to be of particular relevance document but published on or after the international deta	invention "X" document of particular relevant	unce; the claimed invention
"L" docum	ent which may throw doubts on priority claim(s) or	involve an inventive step wi	or cannot be considered to nen the document is taken alone
citatio "O" docum	i is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) lent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	document is combined with	olve an inventive step when the one or more other such docu-
other "P" docum	means ent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	ments, such combination be in the art.  *&" document member of the sai	eing obvious to a person skilled
	actual completion of the international search	Date of mailing of the interna	
	3 September 1999		2 3. 09. 1999
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epc nl, Eav. (+31-70) 340-2040	Deraedt, G	

3

Interi Inal Application No PCT/EP 98/07830

. LODUNU	PIGE DOCUMENTS CONCIDEDED TO BE DELEVANT	PCT/EP 98/07830
ategory °	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 110 429 A (ESPE PHARM PRAEP) 13 June 1984 (1984-06-13) claims	1,2,15, 16
x	DATABASE WPI Section Ch, Week 8641 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 86-268555 XP002100962 & JP 61 195158 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 29 August 1986 (1986-08-29) abstract	1-6, 11-14
<b>X</b>	DATABASE WPI Section Ch, Week 9514 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 95-101941 XP002100963 & JP 07 025989 A (TOA GOSEI CHEM IND LTD), 27 January 1995 (1995-01-27) abstract	1-6, 11-14
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8605 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 86-033359 XP002100964 & JP 60 255820 A (HITACHI LTD), 17 December 1985 (1985-12-17) abstract	1-6, 11-14
<b>X</b>	DATABASE WPI Section Ch, Week 8548 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 85-299646 XP002100965 & JP 60 206825 A (HITACHI LTD), 18 October 1985 (1985-10-18) abstract	1-6, 11-14
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7733 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 77-58611Y XP002114746 & JP 52 080399 A (SHIKOKU CHEM IND CO LTD) , 6 July 1977 (1977-07-06) abstract	1-14
X	EP 0 697 426 A (SHOMER JOHN A DR) 21 February 1996 (1996-02-21) claims; example 6	1-14

Intern. Junal Application No PCT/EP 98/07830

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	EP 0 083 130 A (SHELL INT RESEARCH) 6 July 1983 (1983-07-06) claims	1-14
	EP 0 083 813 A (SHELL INT RESEARCH) 20 July 1983 (1983-07-20) claims	1-14
(	DE 24 23 552 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 5 December 1974 (1974-12-05) claims	1-14
,		
	·	
		,
•	·	

International application No.
PCT/EP 98/07830

Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This inten	national search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
[	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Вох П	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
This Inte	mational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
	See supplemental sheet.
	ue to the results of the preliminary examination, no additional fees according to PCT rule 0.2 (e) are to be paid.
1. X	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remark	on Protest  The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1992)

Information on patent family members

International Application No PCT/EP 98/07830

The International Searching Authority found that this international application contains multiple inventions, as follows:

# 1. Claims Nos. 1-16 (in part)

Preparation according to Claim 1 in so far as the cationically poymerizing preparation and the applications thereof are based on monomers containing expoxide goups.

# 2. Claims Nos. 1-16 (in part)

Preparation according to Claim 1 in so far as the cationically poymerizing preparation and the applications thereof are based on monomers containing N-alkylaziridine goups.

# 3. Claims Nos 1-16 (in part)

Preparation according to Claim 1 in so far as the cationically poymerizing preparation and the applications thereof are based on monomers containing vinyl ether.

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

information on patent family members

Inte. Jonal Application No PCT/EP 98/07830

Patent document cited in search report	rt	Publication date	i i	Patent family member(s)	Publication date
US 4070354	Α	24-01-1978	NONE		<u></u>
CH 382918	A		DE FR NL	1146617 B 1248438 A 238994 A	09-03-1961
			US	3107427 A	22-10-1963
US 3842019	Α	15-10-1974	CA CH	953444 A 552029 A	20-08-1974 31-07-1974
			DE	2016018 A	15-10-1970
			FR	2042937 A	12-02-1971
			GB JP	1314561 A 48023554 B	26-04-1973 14-07-1973
EP 0279238	Α	24-08-1988	DE	3702233 A	04-08-1988
			AT	70969 T	15-01-1992
			DE JP	3867248 A 63201107 A	13-02-1992 19-08-1988
		، کا ان نے بہ رساند سب جہ نہ سب دہ کا اند ہے ،	US	4867790 A	19-09-1989
EP 0110429	A	13-06-1984	DE	3245052 A	07-06-1984
			AT Au	49605 T 562068 B	15-02-1990 28-05-1987
			AU	2084383 A	14-06-1984
			CA JP	1206678 A	24-06-1986
			JP	1776279 C 4047691 B	28-07-1993 04-08-1992
			JP	59115329 A	03-07-1984
~			US	4532268 A 	30-07-1985 
JP 61195158	Α.	29-08-1986	NONE	- - 	
JP 7025989	A	27-01-1995	NONE	-	
JP 60255820	Α	17-12-1985	JP	1483089 C	27-02-1989
			JP	63031492 B	24-06-1988 
JP 60206825	Α	18-10-1985	JP JP	1792824 C 4071929 B	14-10-1993 17-11-1992
JP 52080399	 А	06-07-1977	 JP	1068077 C	23-10-1981
01 92000333	М	00-0/-19//	JP	56005412 B	04-02-1981
EP 0697426	Α	21-02-1996	JP	8169938 A	02-07-1996
EP 0083130	A	06-07-1983	US	4396754 A	02-08-1983
÷			US Ca	4379908 A 1200349 A	12-04-1983
			JP	1627240 C	04-02-1986 28-11-1991
			JP	2054367 B	21-11-1990
			JP	58108222 A	28-06-1983
			US 	4456698 A 	26-06-1984 
EP 0083813	Α	20-07-1983	US	4397998 A	09-08-1983
			US Ca	4389515 A 1205250 A	21-06-1983 27-05-1986
			JP	1618655 C	30-09-1991
			JP	2046049 B	12-10-1990

Information on patent family members

		ional Application No.		
l	PCT	/EP 98/07830		

Patent document cited in search report		Publication date	1	Patent family member(s)	Publication date
EP 0083813	Α		J۲	58108221 A	28-06-1983
DE 2423552	A	05-12-1974	JP	898127 C	25-02-1978
			JP	50003499 A	14-01-1975
			JP	52026280 B	13-07-1977
			JP	50028599 A	24-03-1975
			FR	2229728 A	13-12-1974
			GB	1428625 A	17-03-1976
			NL	7406428 A	19-11-1974

Inter....tionales Aktenzeichen PCT/EP 98/07830

A KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08G73/02 C08G59/18 C08F2/40	0 A61K6/087 C08	F16/12						
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK							
	B. RECHERCHIERTE GEBIETE								
Recharchies IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo COBG COBF A61K	ole )							
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	oweit diese unter die recharchterten Gebiet	e fallen						
Während de	er Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und evti. verwendete	Suchbegriffe)						
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		<del>1</del>						
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.						
х	US 4 070 354 A (DICK CLARENCE R 224. Januar 1978 (1978-01-24) Spalte 2, Zeile 28 - Zeile 42; Beispiele		1-6, 11-14						
X	CH 382 918 A (ESPE FABRIK) 15. Dezember 1964 (1964-12-15) Ansprüche; Beispiel 8		1-4, 11-16						
х	US 3 842 019 A (KROPP J) 15. Oktober 1974 (1974-10-15) Ansprüche		1-6, 11-14						
A	EP 0 279 238 A (ESPE STIFTUNG) 24. August 1988 (1988-08-24) Ansprüche		1,2,15, 16						
·		-/	·						
	ters Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu sehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie							
*Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  'A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  "Ammeldedatum veröffentlicht worden ist  "Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erschenen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätadatum veröffentlich worden ist  Datum des Absohlusses der internationalen Recherche									
	3. September 1999	2 3. 09. 19							
Name und I	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Deraedt, G							

3

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/07830

tegorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	EP 0 110 429 A (ESPE PHARM PRAEP) 13. Juni 1984 (1984-06-13) Ansprüche	1,2,15,
	DATABASE WPI Section Ch, Week 8641 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 86-268555 XP002100962 & JP 61 195158 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 29. August 1986 (1986-08-29)	1-6, 11-14
	Zusammenfassung  DATABASE WPI Section Ch, Week 9514 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 95-101941 XP002100963 & JP 07 025989 A (TOA GOSEI CHEM IND LTD), 27. Januar 1995 (1995-01-27)	1-6, 11-14
K	Zusammenfassung  DATABASE WPI Section Ch, Week 8605 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 86-033359 XP002100964 & JP 60 255820 A (HITACHI LTD),	1-6, 11-14
(	17. Dezember 1985 (1985-12-17) Zusammenfassung  DATABASE WPI Section Ch, Week 8548 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 85-299646 XP002100965 & JP 60 206825 A (HITACHI LTD), 18. Oktober 1985 (1985-10-18)	1-6, 11-14
x	Zusammenfassung  DATABASE WPI Section Ch, Week 7733 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 77-58611Y XP002114746 & JP 52 080399 A (SHIKOKU CHEM IND CO LTD) , 6. Juli 1977 (1977-07-06) Zusammenfassung	1-14
X	EP 0 697 426 A (SHOMER JOHN A DR) 21. Februar 1996 (1996-02-21) Ansprüche; Beispiel 6	1-14

Internacionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07830

	PCI/EP	98/0/830
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erfordertich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 083 130 A (SHELL INT RESEARCH) 6. Juli 1983 (1983-07-06) Ansprüche	1-14
x	EP 0 083 813 A (SHELL INT RESEARCH) 20. Juli 1983 (1983-07-20) Ansprüche	1-14
(	DE 24 23 552 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 5. Dezember 1974 (1974-12-05) Ansprüche	1-14
	•	
İ		
1		
	•	

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/07830

Feld I	Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Fünkt 2 auf Blatt 1
Gemāß	Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:
1.	Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2.	Ansprüche Nr. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
а. 🗌	Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.
Feld II	Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)
Die inter	mationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:
	siehe Zusatzblatt
	Aufgrund des Ergebnisses der vorläufigen Überprüfung gemäss Regel 40.2(e) PCT sind keine zusätzlichen Gebühren zu erstatten.
1. X	Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2.	Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
з. 🔲	Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4.	Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher- chenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen er- faßt:
Bemerk	xungen hinsichtlich eines Widerspruchs  X Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.  Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

#### WEITERE ANGABEN

# PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

Ansprüche: 1 - 16 (teilweise)

Zubereitung gemäss Anspruch 1 in so weit, dass die kationisch polymerisierende Zubereitung und ihre Verwendungen sich basiert auf N-Alkylaziridingruppenhaltigen Monomeren.

2. Ansprüche: 1 - 16 (teilweise)

Zubereitung gemäss Anspruch 1 in so weit, dass die kationisch polymerisierende Zubereitung und ihre Verwendungen sich basiert auf Epoxidgruppenhaltigen Monomeren.

3. Ansprüche: 1 - 16 (teilweise)

Zubereitung gemäss Anspruch 1 in so weit, dass die kationische polymerisierende Zubereitung und ihre Verwendungen sich basiert auf Vinyletherhaltigen Monomeren .

Angaben zu Veröffentlich....en, die zur selben Patentfamilie gehören

Int (lonales Aktenzeichen PCT/EP 98/07830

	echerchenbericht tes Patentdokum		Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US	4070354	А	24-01-1978	KEIN	ie	<del>-1</del>
CH	382918	Α		DE	1146617 B	
		••		FR	1248438 A	09-03-1961
				NL	238994 A	
				US	3107427 A	22-10-1963
US	3842019	A	15-10-1974	CA	953444 A	20-08-1974
				CH	552029 A	31-07-1974
				DE	2016018 A	15-10-1970
				FR GB	2042937 A 1314561 A	12-02-1971 26-04-1973
				JP	48023554 B	14-07-1973
	0270239	Α	24-08-1988	DE	3702233 A	04-08-1988
C.F	0279238	M	24-00-1300	AT	70969 T	15-01-1992
				DE	3867248 A	13-01-1992
				JP	63201107 A	19-08-1988
				US	4867790 A	19-09-1989
EP	0110429	Α	13-06-1984	DE	3245052 A	07-06-1984
				AT	49605 T	15-02-1990
				AU	562068 B	28-05-1987
				AU	2084383 A	14-06-1984
				CA JP	1206678 A 1776279 C	24-06-1986 28-07-1993
				JP	4047691 B	04-08-1992
				ĴΡ	59115329 A	03-07-1984
				US	4532268 A	30-07-1985
JP	61195158	Α	29-08-1986	KEII	VE	
JP	7025989	Α	27-01-1995	KEI	NE .	
JP	60255820	Α	17-12-1985	JP	1483089 C	27-02-1989
		•	2. 22 2000	JP	63031492 B	24-06-1988
JP	60206825	 А	18-10-1985	JP	1792824 C	14-10-1993
•	00200020	••		JP	4071929 B	17-11-1992
JP	52080399		06-07-1977	JP	1068077 C	23-10-1981
٠,	-200000	••		JΡ	56005412 B	04-02-1981
EP	0697426	A	21-02-1996	JP	8169938 A	02-07-1996
EP	0083130	A	06-07-1983	US	4396754 A	02-08-1983
				US	4379908 A	12-04-1983
				CA	1200349 A	04-02-1986
				JP	1627240 C	28-11-1991
				JP JP	2054367 B 58108222 A	21-11-1990 28-06-1983
				US	4456698 A	26-06-1984
	0083813	 А	20-07-1983	US	4397998 A	09-08-1983
	0000010	В	20 0, 1900	US	4389515 A	21-06-1983
				CA	1205250 A	27-05-1986
				JP	1618655 C	30-09-1991
				JP	2046049 B	12-10-1990

Angaben zu Veröffentlichu. \_ a, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter anales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07830

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument				litglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 0083813	Α		JP	58108221	Α	28-06-1983
DE 2423552	Α	05-12-1974	JP	898127	С	25-02-1978
			JP	50003499	Α	14-01-1975
			JP	52026280	В	13-07-1977
			JP	50028599	Α	24-03-1975
			FR	2229728	Α	13-12-1974
			GB	1428625	Α	17-03-1976
			NL.	7406428	Α	19-11-1974

-	33	٠.